

海洋复杂钢结构防腐修复材料的研制及性能研究

杨耀辉^{1,2}, 李玲杰^{1,2}, 张彦军^{1,2}, 林竹^{1,2}, 王志涛^{1,2}

(1. 中国石油集团工程技术研究院有限公司, 天津 300451;

2. 中国石油集团石油管工程重点实验室 涂层材料与保温结构研究室, 天津 300451)

摘要: **目的** 解决海洋环境复杂钢结构防腐修复难题, 提高海洋平台钢结构的使用寿命, 保证海洋平台的安全运行。**方法** 以二羟基聚醚、三羟基聚醚、甲苯二异氰酸酯 (TDI) 为原料合成了聚氨酯预聚体, 对合成反应参数进行了研究, 以水固化树脂为基料, 研究了水固化涂料的颜填料和助剂。**结果** 聚氨酯合成的最佳条件为: 聚醚多元醇质量比为 7:1, 合成温度 70 °C, 反应时间 4 h。添加滑石粉、云母粉、炭黑为填料, 二月桂酸二丁基锡为催化剂, 填料和催化剂的质量分数分别为 10% 和 0.5%, 制备了水固化涂料。该涂料以无纺布为载体, 制成了海洋复杂钢结构防腐修复材料。**结论** 通过对水固化树脂合成条件的优化, 确定了树脂合成时二羟基聚醚和三羟基聚醚比例、合成温度、合成反应时间等关键参数, 通过对涂料颜填料、助剂的选择, 得到了性能较好的水固化涂料, 且以无纺布为载体制备了防腐修复材料, 可用于海洋复杂钢结构的防腐修复。

关键词: 海洋环境; 钢结构; 防腐修复; 水固化; 聚氨酯

中图分类号: TG174.46 文献标识码: A 文章编号: 1001-3660(2017)12-0034-05

DOI: 10.16490/j.cnki.issn.1001-3660.2017.12.007

Development and Performance of Anticorrosion Repair Material of Marine Complex Steel Structure

YANG Yao-hui^{1,2}, LI Ling-jie^{1,2}, ZHANG Yan-jun^{1,2}, LIN Zhu^{1,2}, WANG Zhi-tao^{1,2}

(1. CNPC Engineering Technology Research Company Limited, Tianjin 300451, China; 2. Research Division of Anticorrosive Coating and Thermal Insulation Structure, Key Laboratory of Tubular Goods Engineering of CNPC, Tianjin 300451, China)

ABSTRACT: The work aims to solve complex steel structure anti-corrosion repair problems in marine environment, improve service life of steel structures such as offshore platforms and guarantee safe operation of offshore platforms. Polyurethane prepolymer was synthesized from dihydroxy polyether, trihydroxy polyether and toluene diisocyanate (TDI), and the synthesis reaction parameters were studied. On this basis, pigment, filler and additive of water-cured paint were investigated with water-cured resin as base material. Optimum conditions of polyurethane synthesis process were: polyether polyol mass ratio of 7:1, synthesis temperature of 70 °C and reaction time of 4 hours. The water-cured paint was prepared with 10% filler consisting of talc, mica powder and carbon black as well as 0.5% catalyst dibutyltin dilaurate. The anticorrosion repair material of marine complex steel structure was prepared with non-woven fabric as carrier. Key parameters including dihydroxy polyether/trihydroxy polyether ratio, synthesis temperature and synthesis reaction time are determined by optimizing synthesis conditions of water-cured resin. Water-cured paint exhibiting better properties is prepared by selecting pigment, filler and catalyst. On this basis, anticorrosion repair material applicable to complex marine steel structure is prepared with non-woven fabric as carrier.

KEY WORDS: marine environment; steel structure; anticorrosion repair; water curing; polyurethane

收稿日期: 2017-07-24; 修订日期: 2017-10-22

Received: 2017-07-24; Revised: 2017-10-22

作者简介: 杨耀辉 (1978—), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为油气田地面工程技术。

Biography: YANG Yao-hui(1978—), Male, Master, Research focus: oil-gas field surface engineering.

1.5 性能测试

1.5.1 拉伸性能测试

水固化涂料和水固化防腐修复材料的拉伸强度与断裂伸长率测试参考 GB/T 1040.2—2006《拉伸性能的测定 第2部分：模塑和挤塑塑料的试验条件》和 GB/T 30776—2014《胶粘带拉伸强度与断裂伸长率的试验方法》。

把试样做成哑铃形，试样长 60 mm、宽 24 mm、厚 0.5 mm。在试样中部划取间距 40 mm 的两条标线为试验段，调整拉伸试验机夹具间距大约为 60 mm。试验时，保持试验机夹具中心和试件长度方向的中线在一条直线上。记录下断裂时的最大拉力和标线间的距离，测 3 个试样，取平均值。拉伸强度按下式计算：

$$P = \frac{F}{S} \quad (1)$$

式中： P 为拉伸强度，MPa； F 为试件能承受的最大拉力，N； S 为试件断裂处的横截面积， mm^2 。

断裂伸长率按下式计算：

$$\eta = \frac{L - L_0}{L_0} \times 100\% \quad (2)$$

式中： η 为试件的断裂伸长率，%； L 为试件断裂时两标线间的距离，mm； L_0 为试件在拉伸前两标线间的距离，mm。

1.5.2 —NCO 含量测定

预聚体中—NCO 含量按照 HG/T 2409—1992《聚氨酯预聚体中异氰酸酯基含量的测定》要求进行测试，即测定聚合多元醇和过量二异氰酸酯反应生成的聚氨酯预聚体或中间产物中所含的异氰酸酯基。这个方法的原理为聚氨酯预聚体中的—NCO 与过量的二正丁胺反应，反应完成后，用盐酸标准溶液滴定过量的二正丁胺。

预聚体中异氰酸酯基的本分含量 w 按下式计算：

$$w_{\text{NCO}} = \frac{(V_1 - V_2) \times c \times 0.042 \times 100}{m} \quad (3)$$

式中： V_1 为空白试验所消耗的盐酸标准溶液体积，mL； V_2 为试样所消耗的盐酸标准溶液体积，mL； c 为盐酸标准液浓度，mol/L； m 为预聚体质量，g。

2 结果与讨论

2.1 聚醚多元醇比例对预聚体性能的影响

图 2 为聚醚多元醇比例（质量比）对聚氨酯预聚体拉伸性能的影响。由图可见，随着聚醚多元醇比例（N-220/330）的增加，聚氨酯的拉伸强度升高，断裂伸长率降低。综合两个性能指标，聚醚多元醇适合的比例为 7:1。

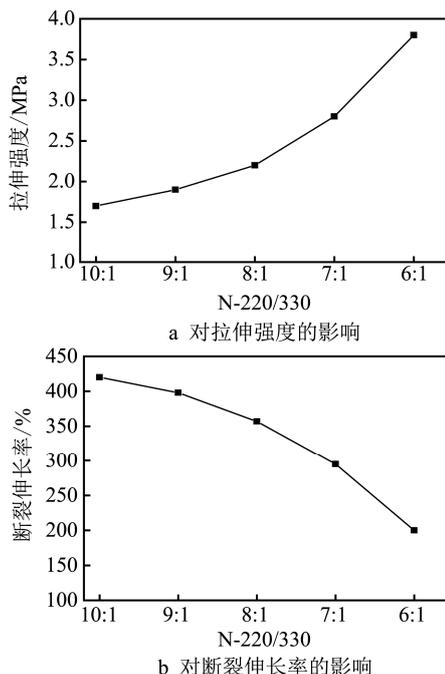


图 2 聚醚多元醇比例对聚氨酯预聚体拉伸性能的影响
Fig.2 Effects of polyether polyol ratio on tensile strength (a) and elongation at break (b) of polyurethane prepolymer

2.2 预聚体合成温度 and 时间的确定

预聚体的合成过程即—NCO 和—OH 反应的过程，决定两者反应的重要因素是反应温度和反应时间^[12]。为了确定合成反应的理论终点，在反应后理论—NCO 质量分数为 6% 的条件下，利用不同的合成温度和合成时间合成预聚体，确定合适的反应条件。

预聚体合成温度和时间对—NCO 含量的影响见图 3。由图可以看出，温度较低时，异氰酸根的含量

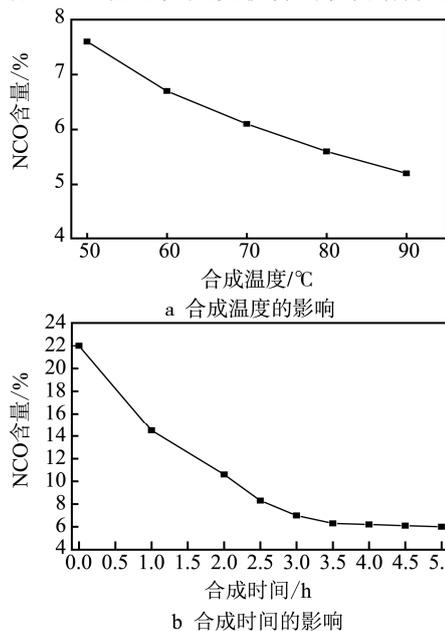


图 3 合成温度和合成时间对 NCO 含量的影响
Fig.3 Effects of synthesis temperature (a) and synthesis time (b) on NCO content

高于理论值较多。这是因为温度较低时，反应不充分。而 70 °C 时，—NCO 的含量与理论值基本吻合。这是因为反应温度继续升高，体系黏度增大，可能发生了较多的副反应。因此，合适的反应温度为 70 °C。

此外，反应初期，异氰酸酯基的含量不断下降。随着反应时间的进行，异氰酸酯基含量下降速度逐渐减缓。当反应时间超过 4 h 时，异氰酸根含量的下降已不明显。因此，反应时间为 4 h 比较合适。

2.3 涂料颜填料的研究

为了降低涂料成本和改善涂膜的耐磨性及防腐性能^[13-14]，在涂料中加入填料，且填料的加入量有最佳比例^[15]。若加入量过多，填料不能完全被基料浸润，涂料固化后的孔隙率较大，会降低涂料的性能。

加入填料的种类为滑石粉、云母粉、炭黑，三种填料的质量比为 1:1:0.2，考察了填料总加入量（以质量分数计）对涂料性能的影响。设计填料的加入量分别为 5%、10%、15%、20%、25%、30%，其影响规律如图 4 所示。由图可知，随着填料加入量的增加，涂层的拉伸强度先增加后降低，涂层的断裂伸长率一直降低。在填料加入量为 10% 左右时，涂层有较好的拉伸强度和断裂伸长率。因此，填料的加入量以 10% 为宜。

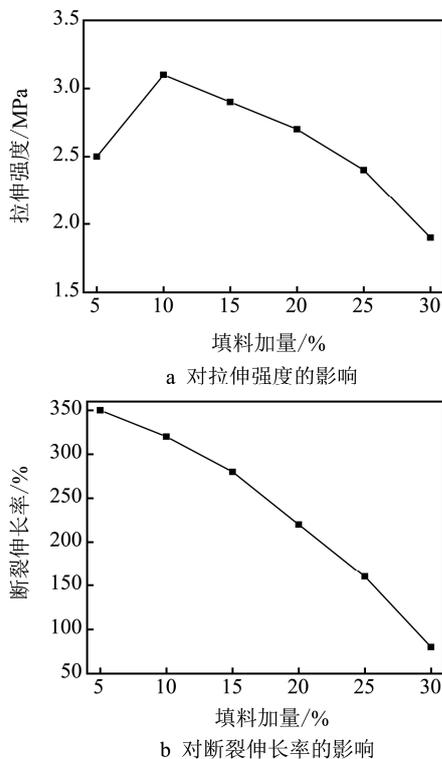


图 4 填料加量对涂膜拉伸性能的影响

Fig.4 Effects of filler addition on tensile strength (a) and elongation at break (b) of polyurethane prepolymer

2.4 涂料催化剂的确定

在海上进行防腐修复时，有效的作业时间短^[16]，

要求涂料具有较快的固化反应速度。聚氨酯涂料固化成膜过程中需要使用催化剂，其能加快表干固化成膜时间。常用的催化剂主要有叔胺催化剂和有机金属化合物两大类，其中，最常用的是二月桂酸二丁基锡。

采用二月桂酸二丁基锡作为聚氨酯涂料的催化剂，研究催化剂用量对涂料表干时间的影响，结果如图 5 所示。结果显示使用二月桂酸二丁基锡作为催化剂时涂料的表干时间比未添加催化剂时的表干时间短，根据海上钢结构现场施工对固化时间的要求，确定本体系较适宜的催化剂用量为 0.5%。

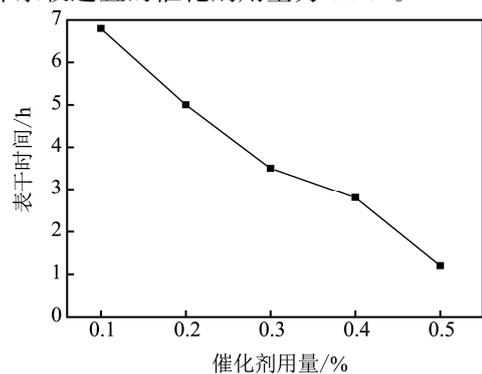


图 5 催化剂用量对涂料表干时间的影响

Fig.5 Effects of catalyst amount on drying time

2.5 聚氨酯涂料和防腐修复带的性能

制备的水固化聚氨酯涂料的性能指标及检测结果见表 1，水固化防腐修复带的性能及检测结果见表 2。由表 1、表 2 可以看出，水固化聚氨酯涂料和防腐修复带具有较好的拉伸性能、耐盐雾性能和耐紫外光老化性能。

表 1 水固化聚氨酯涂料的性能

Tab.1 Properties of water-cured polyurethane prepolymer paint

项目名称	检测结果
拉伸强度/MPa	2.7
断裂伸长率/%	300
耐盐雾 (1000 h)	完好
耐紫外光老化 (1000 h)	完好

表 2 水固化防腐修复带性能指标

Tab.2 Properties of water-cured anticorrosion repair material

项目名称	检测结果
拉伸强度/MPa	12.5
断裂伸长率/%	18.5
耐盐雾 (1000 h)	完好
耐紫外光老化 (1000 h)	完好

3 结论

1) 通过对聚氨酯预聚体合成过程中聚醚多元醇

比例、合成温度、合成反应时间等的研究,确定了聚氨酯预聚体的最佳合成条件:聚醚多元醇比例为 7:1,合成温度为 70 ℃,合成反应时间为 4 h。

2) 在聚氨酯预聚体中添加质量比为 1:1:0.2 的滑石粉、云母粉、炭黑为填料,添加二月桂酸二丁基锡为催化剂,制备了水固化涂料,其中,填料的质量分数为 10%,催化剂的质量分数为 0.5%。该涂料以无纺布为载体,制成了海洋复杂钢结构防腐修复材料。

3) 水固化涂料和水固化防腐修复带性能测试结果表明:水固化涂料和水固化防腐修复带具有较好的拉伸性能、耐盐雾性能和耐紫外光老化性能,可用于海洋复杂钢结构的防腐修复。

参考文献:

- [1] 史洪微,刘福春,王震宇,等.海洋防腐涂料的研究进展[J].腐蚀科学与防护技术,2010,22(1):43-46.
SHI Hong-wei, LIU Fu-chun, WANG Zhen-yu, et al. Research Progress of Corrosion Resisting Paints for Marine Application[J]. Corrosion Science and Protection Technology, 2010, 22(1): 43-46.
- [2] 韩恩厚,陈建敏,宿彦京,等.海洋工程结构与船舶的腐蚀防护——现状与趋势[J].中国材料进展,2014,33(2):65-76.
HAN En-hou, CHEN Jian-min, SU Yan-jing, et al. Corrosion Protection Techniques of Marine Engineering Structure and Ship Equipment—Current Status and Future Trend[J]. Materials China, 2014, 33(2): 65-76.
- [3] 张彦军,韩文礼,张贻刚,等.海洋平台桩腿防腐层修复三层包覆防护结构研究与应用[J].表面技术,2016,45(11):123-128.
ZHANG Yan-jun, HAN Wen-li, ZHANG Yi-gang, et al. Research and Application of Three-layer Coating Protective Structure for Offshore Platform Pile Leg[J]. Surface Technology, 2016, 45(11): 123-128.
- [4] 刘杨宇,赵天义,崔广伟,等.海洋石油平台坞修防腐涂装施工质量控制[J].中国修船,2013,26(2):48-51.
LIU Yang-yu, ZHAO Tian-yi, CUI Guang-wei, et al. Quality Control of Anticorrosive Coating Construction for Offshore Oil Platform Dock Repair[J]. China Shiprepair, 2013, 26(2): 48-51.
- [5] 叶永彪,高磊,马国强,等.海洋平台立管防腐维修技术及实践[J].全面腐蚀控制,2014,28(12):77-79.
YE Yong-biao, GAO Lei, MA Guo-qiang, et al. Offshore Platform Riser Coating Repair Technical and Practice[J]. Total Corrosion Control, 2014, 28(12): 77-79.
- [6] 王义,靳有.浅析海洋平台腐蚀与防护[J].全面腐蚀控制,2013,27(3):8-10.
WANG Yi, JIN You. Analysis Corrosion and Anticorrosion in Offshore Platforms[J]. Total Corrosion Control, 2013, 27(3): 8-10.
- [7] 侯保荣.钢铁设施在海洋浪花飞溅区的腐蚀行为及其新型包覆防护技术[J].腐蚀与防护,2007,28(4):174-176.
HOU Bao-rong. Corrosion Behavior of Iron and Steel Facilities in Splash Zone of Sea Spray and Its New Coating Protection Technology[J]. Corrosion & Protection, 2007, 28(4): 174-176.
- [8] 胡津津,石明伟.海洋平台的腐蚀及防腐技术[J].中国海洋平台,2008,23(6):39-42.
HU Jin-jin, SHI Ming-wei. Corrosion and Anticorrosion Technology in Offshore Platform[J]. China Offshore Platform, 2008, 23(6): 39-42.
- [9] 易长海,甘厚磊,吴海燕,等.单组分水固化聚氨酯防水涂料的研究[J].新型建筑材料,2007,34(2):62-64.
YI Chang-hai, GAN Hou-lei, WU Hai-yan, et al. Study on Single Component Polyurethane Waterproofing Coating Cured by Water[J]. New Building Materials, 2007, 34(2): 62-64.
- [10] 李超,王威,马兴涛.单组分水固化聚氨酯防水涂料的研制及性能探讨[J].中国建筑防水,2016(10):1-4.
LI Chao, WANG Wei, MA Xing-tao. Development and Performance Discussion on Single-component Water-curing Polyurethane Waterproofing Coating[J]. China Building Waterproofing, 2016(10): 1-4.
- [11] 孙金梅,段文锋,王小雪,等.水固化聚氨酯防水涂料的研制[J].中国建筑防水,2011(10):1-4.
SUN Jin-mei, DUAN Wen-feng, WANG Xiao-xue, et al. Development of Water Cured Polyurethane Waterproofing Coating[J]. China Building Waterproofing, 2011(10): 1-4.
- [12] 谢富春,余东升,张玉清,等.影响聚醚型聚氨酯预聚体合成的因素[J].涂料工业,2006,36(7):34-37.
XIE Fu-chun, YU Dong-sheng, ZHANG Yu-qing, et al. The Factors that Influence Synthesis of Polyether-Polyol Polyurethane Prepolymer[J]. Paint & Coatings Industry, 2006, 36(7): 34-37.
- [13] 马胜军,王秀娟,沈海鹰,等.改性环氧压载舱涂料的研制[J].涂料工业,2012,42(12):1-6.
MA Sheng-jun, WANG Xiu-juan, SHEN Hai-ying, et al. Development of Modified Epoxy Ballast Tank Coatings [J]. Paint & Coatings Industry, 2012, 42(12): 1-6.
- [14] 朱松伟,刘禹.全水固化聚氨酯防水涂料研究[J].中国建筑防水,2011(9):9-12.
ZHU Song-wei, LIU Yu. Study on Water Cured Polyurethane Waterproofing Coating[J]. China Building Waterproofing, 2011(9): 9-12.
- [15] 袁慧五,饶秋华.无机填料对低粘度高性能环氧树脂性能的影响[J].热固性树脂,2007,22(6):33-35.
YUAN Hui-wu, RAO Qiu-hua. The Influence of Inorganic Filler on the Performances of High Property and Low Viscosity Epoxy Resin[J]. Thermosetting Resin, 2007, 22(6): 33-35.
- [16] 高宏飙,陈强,王静,等.PTC复层矿脂包覆防腐技术在海上风电的应用[J].中国涂料,2013,28(12):39-43.
GAO Hong-biao, CHEN Qiang, WANG Jing, et al. Anticorrosion Technology Application of Petrolatum Tape and Covering (PTC) on Offshore Wind Farm[J]. China Coatings, 2013, 28(12): 39-43.